

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-93092

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)IntCl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 3/02	L A V	7415-4 J		
23/26	L D M	7107-4 J		
29/04				
// C 0 8 J 3/12	C E R Z	9268-4 F		
C 0 8 L 31:04				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-280750

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72)発明者 赤 松 吉 美

兵庫県尼崎市下坂部3丁目18番12号

(72)発明者 上 村 知 義

大阪府茨木市山手台6丁目19-18

(54)【発明の名称】 澱粉・エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物の製造法

(57)【要約】

【目的】澱粉・エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物において、澱粉の熱分解性が低く、澱粉の分散性が良好でかつ、可塑剤の添加量が低減出来る該組成物の製造法を提供すること。

【構成】澱粉・及びエチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物をそれぞれ、予め熔融し、熔融状態で両者を混合することを特徴とする澱粉・エチレン酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物の製造法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 澱粉及びエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物をそれぞれ、あらかじめ溶融し、溶融状態で両者を混合することを特徴とする澱粉・エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物の製造法。

【請求項 2】 澱粉/エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物（乾燥基準での重量比）が 80/20/20/80 となるように混合したものである請求項 1 記載の澱粉・エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物の製造法。

【請求項 3】 エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物のエチレン含有量が 20～30 モル % である請求項 1 記載の澱粉・エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、澱粉とエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の混合組成物の製造法に関する。更に詳しくは溶融加工成形性に優れ、かつ物性の良好な成形物を製造し得る澱粉・エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物混合組成物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 包装材料としてのプラスチック製のフィルムや容器、農業用資材としてのプラスチックフィルムや結束用テープをはじめとするプラスチック成形物は、正規の処理ルート以外で廃棄されることがある。この場合、該成形物は長年その形状を維持するため、深刻な廃棄物公害を生じている。そこで、野外、田畑、河川等に廃棄されるおそれのある成形物は、使用目的が達成された後は土中や水中の微生物によりすみやかに分解されることが望まれる。

【0003】 このような背景から、生分解性成形物を得るための生分解性樹脂組成物の研究開発が盛んに行われている。これらの研究開発のうちエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物（つまりエチレン-ビニルアルコール共重合体）と澱粉系高分子とからなる組成物については、特開平 3-31333 号公報及び特開平 3-24101 号公報の出願がなされている。その中で澱粉とエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物との混合物の成形法についての記載があるが、いずれの場合も成形性を向上させるために高沸点可塑剤の多量添加が必要で澱粉の粉末とエチレン-酢酸ビニル系共重合体の粉末あるいはペレット及び可塑剤を混合し、これを押出機に供給し、溶融混合してペレット化する、そして該ペレットを押出機に供給し、フィルムの溶融成形を実施している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 エチレン-ビニルアルコール共重合体と澱粉系高分子とからなる組成物は、溶融成形時に熱分解しやすい澱粉系高分子を多量に含む上、エチレン-ビニルアルコール共重合体自身が汎用の

2

熱可塑性樹脂の中でも比較的溶融成形が難しい樹脂の一つであるので、両者の併用系においては成形トラブルを生じたり成形物に欠陥を生じやすいという問題点がある。そこで工業的な生産に際しては、多価アルコールや尿素などの高沸点可塑剤を相当量配合して溶融成形に供することが不可欠となるが、このような高沸点可塑剤の配合は成形物の性質にとってマイナスとなる（たとえは機械的強度の不足、可塑剤の成形物表面への移行によるべたつきの発生）。このようなトラブルを防ぐためには可塑剤の使用量を抑えなければならないが、その場合は先に述べたように溶融成形性が悪くなる。

【0005】 特開平 3-31333 号公報や特開平 3-24101 号公報において、広い範囲の高沸点可塑剤の使用が示されているにもかかわらず、その実施例では相当量の高沸点可塑剤を配合しているのは、高沸点可塑剤の配合量を多くしないと成形性そのものが損なわれるという事情があるからである。結局、上に引用した特開平 3-31333 号公報、特開平 2-24101 号公報は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物（エチレン-ビニルアルコール共重合体）と澱粉系高分子とからなる組成物に関するバックグラウンドとしての技術を示しているにとどまり、工業的に採用しうるに足る良好な成形性を保ちながら成形物に要求される性質（澱粉の熱分解抑制、澱粉の均一分散性、可塑剤使用量の低減）を確保することは未解決事項となっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は前記従来技術に鑑みて澱粉・エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物において澱粉の熱分解性を抑制し、澱粉の分散性が良好でかつ可塑剤の添加量が低減出来る該組成物の製造法を開発することを目的とし、鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は澱粉及びエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物をそれぞれあらかじめ溶融し、溶融状態の両者を混合するという特殊な混合条件を採用し熱劣化に伴う着色、フィッシュアイ、ブツ、ゲル、ヤケ等の発生混入が少なく、品質のより改良された澱粉・エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物組成物の製造法を提供することにある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】 本発明に用いる澱粉としては、生澱粉（トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等）；物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）；酵素変性澱粉（加水分解アキストリン、酵素分解アキストリン、アミロース等）；化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、水重塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）；化学変性澱粉誘導体（エスアル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが用いられる。なお、化学変性澱粉誘導体

10

20

30

40

50

のうエステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キヤントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など、エーテル化澱粉としては、アリールエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など、カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など、架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロロヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクリロイン架橋澱粉などがあげられる。本発明で使用する澱粉は、含水物として用いることもでき、この場合における含水率は30重量%以下とするのが適当である。

【0008】本発明で用いるエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物とはエチレンと酢酸ビニルの共重合体の酢酸ビニル部分をケン化したものであれば、いずれでも良く特に限定されない。本発明で用いるエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物のエチレン含有量は20-60モル%が好ましい。エチレン含量は、前記範囲よりも小さい場合には、成形温度と分解温度が近くなって成形が困難となり、また前記範囲よりも大きい場合には、ガスバリア性及び澱粉との相溶性が低下する傾向がある。更に、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物はその結晶化温度が180℃以下が好ましく、結晶化温度が180℃を越える場合には成形性の点で不利となる。

【0009】上記共重合組成のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物は、本発明の趣旨を損なわない限りにおいて、他の共重合可能なモノマー（他の α -オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸化合物、ビニルエーテル、酢酸ビニル以外のビニルエステル、エチレン性不飽和スルホン酸系化合物、オキシアルキレン基含有モノマーなど）で共重合変性されていてもよく、またオキシアルキレンエーテル化、シアノエチル化、アセタール化、ウレタン化などの「後変性」されたものであってもよい。エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体をアルカリ触媒の存在下にケン化し、ついで得られたケン化物の粉末、粒状またはペレットを酸、特に弱酸の水溶液または希薄な強酸（またはその塩）の水溶液で充分に洗浄し、さらに必要に応じ水洗によって樹膠に付着した酸を除去した後、乾燥することにより製造される。

【0010】ここで弱酸としては、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、アジピン酸、アゼライン酸、グルタル酸、コハク酸、安息香酸、イソフタル酸、テレフタル酸をはじめ通常 pK_a (25℃) が3.5以上のものが用いられる。強酸としては、シュウ酸、マレイ

ン酸など pK_a (25℃) が2.5以下の有機酸やリン酸、硫酸、硝酸、塩酸などの無機酸があげられ、これらの強酸の塩も用いることができる。強酸（またはその塩）による処理は、弱酸による処理を行った後、水洗の前または後に行うのが通常である。

【0011】澱粉とエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物との配合割合は特に限定されないが組成物に生分解ないし崩壊性を期待するならば乾燥重量比で80:20-20:80、特に70:30-30:70とするのが望ましく、澱粉の割合が余りに少ないときは生分解性ないし崩壊性が損なわれ、一方その割合が余りに多いときは成形物の機械的物性が不足するようになる。ただし用途によっては、上記配合割合から若干はずれても差し支えないことは言うまでもない。

【0012】本発明の組成物には、さらに多価アルコール（グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、マンニトール、ソルビトール等）や尿素などの可塑剤を配合することもできるが、その配合量はエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物及び澱粉の合計量100重量部に対し10重量部程度以下で充分である。

【0013】そのほか必要に応じ水や上記以外の樹脂成分（エチレン共重合体やその他のポリオレフィン、水素添加スチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等）、澱粉系高分子以外の天然高分子（多糖類系高分子、セルロース系高分子、タンパク質系高分子等）、熱安定剤、充填剤、着色剤、耐水化剤、自動酸化剤などを配合することもできる。本発明においては、前述した澱粉及びエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を用いて組成物を製造するに当たり、予めそれぞれを溶融した後、両者を溶融状態で混合することが特徴である。

【0014】加熱溶融されたエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物と同じく加熱溶融された澱粉とを混合する方法としては、たとえば澱粉を二軸押出機により溶融させた後、該二軸押出機のサイド供給口から溶融させたエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を供給し、両者を均一な組成となるように混練する方法などが挙げられるが、本発明はかかる方法によって限定されるものではない。成形物を製造する場合はこのようにして、溶融混練を行って、一旦ペレット化し、ついでこのペレットを押出機に供給して所定の形状に成形する方法が好適に採用される。溶融成形温度は澱粉の分解を抑えるために、180℃以下に設定することが望ましい。

【0015】本発明の組成物は主として成形物に使用される。成形物は、包装用資材（フィルム、シート、ボットル、カップ、トレイ等）、農業用資材（農薬用フィル

ム、結束テープ等)、民生用資材(おむつのバックシート、買物袋、ゴミ袋等)をはじめ、種々の用途に用いることができる。

【0016】

【作用】本発明において、酸酐及びエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物をそれぞれ溶融し、溶融状態で両者を混合しているため、組成物中の酸酐の熱劣化防止、分散性良好、可塑剤量の減量等が図られ、良質な成形物の製造に好適な組成物が得られる。

【0017】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

実施例1～7

〈エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の製造〉エチレン-酢酸ビニル系共重合体のメタノール溶液に触媒として水酸化ナトリウム溶液を加えたものを連続ケン化*

表1

	No-1	No-2	No-3
E t 組成 (モル%)	29.2	38.3	43.8
ケン化度 (モル%)	99.5	99.4	99.5
融点 (℃)	186	178	167
結晶化温度 (℃)	162	150	143
MFI (g/10min)	8.2	25.4	12.1

註) Et: エチレン

MFI: メルトフローインデックス

【0019】〈コンパウンドのペレット化〉酸酐及びグリセリンを混合し、その混合物を計量フィードを通して所定量を二軸押出機に供給し170℃で加熱溶融させた。その後予め表1の如く製造したエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を計量フィードを通して所定量を※30

表2

	二軸押出機	単軸押出機
スクリュー径	30mm	30mm
L/D	30	24
スクリュー回転数	120rpm	100rpm
押出温度 (℃)		
C ₁	70	C ₁ 210
C ₂	160	C ₂ 200
C ₃	170	C ₃ 210
C ₄	170	ジョイント 210
C ₅	170	
Tグアター	170	
ダイス	170	
(サイド供給部はC ₃ 部)		

【0021】15時間連続押出したコンパウンドペレットに骨材(エチレンビスステアロイルアマイド0.3部)を外添したものをTダイを備えた単軸押出機に供給し、厚さ50μのフィルムに成形した。単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

スクリュー内径 40mm

*塔内で連続ケン化反応を行い、得られたケン化物のメタノール溶液に水を加えてメタノール-水混合溶媒溶液とした後、20℃以下の中水にノズルから吐出した。これにより溶液を約3mm径のストランド状に凝固させて該凝固体物を水中から引き上げてベレタイザーによりベレット化し、水洗によりポリマー中に含まれる酢酸ナトリウムを除去し、更に酢酸の希薄水溶液による洗浄、次いでリン酸の希薄水溶液による洗浄を行った後、乾燥した。エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物は表1に示す品質のものを用いた。尚、融点、結晶化温度はDSC(示差走査熱量計)を用いて、メルトフローインデックスはメルトインデクサーを用い、ノズル1mmφ×10mm、荷重2160g、温度210℃の条件で測定したものである。

【0018】

※単軸押出機に供給し、210℃で加熱溶融したものを前記二軸押出機のサイド供給口から供給し、二軸押出機内で両者の混合が均一になるように混練りした。尚、各配合組成は表3に示す通りである。押出機の押出条件は表2の通りである。

【0020】

L/D 28
Tダイ コートハンガータイプ
ダイ巾 450mm
ダイリップ開度 0.5mm
押出温度 140～180℃
スクリュー回転数 60rpm

【0022】尚、比較例(1~6)として澱粉、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物及び可塑剤をタンブラーブレンドで混合し、前記二軸押出機内一括供給し、溶融ペレット化し、その後フィルム加工を行った。尚、配合組成は表4に示す通りである。ペレット化条件*

*及びフィルム加工条件は実施例と同じとした。これらの結果を表3、4に示す。

【0023】

【表3】

				実 施 例						
				1	2	3	4	5	6	7
配合組成	二軸押出機	(重量比)	澱粉(含水12.8%)	70	120	120	200	120	200	300
			EVOH (No. 1)							
			EVOH (No. 2)							
			EVOH (No. 3)							
配合組成	二軸押出機	(重量比)	可塑剤(グリセリン)	10	20	10	10	10	10	20
			EVOH (No. 1)	100	100					
			EVOH (No. 2)			100	100			
			EVOH (No. 3)					100	100	100
評価	加工性	品質	連続押出加工運転15時間後の押出ストランドの表面ベレットの熱着色	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑
			加工運転15時間後ベレットを用いたフィルムの引張強度	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色
			同上フィルムの引張強度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
			強度(kg/cm ²)	420	350	380	370	350	350	250
評価	加工性	品質	伸度(%)	300	280	270	200	250	210	150

表3

表4

配合組成	比較例	比較例					
		1	2	3	4	5	6
一軸押出機	澱粉(含水12.8%)	120	120	120	200	120	300
	EVOH (No. 1)	100	100				
	EVOH (No. 2)			100	100		
	EVOH (No. 3)					100	100
(重量部)	可塑剤(グリセリン)	20	40	10	40	40	40
	EVOH (No. 1)						
	EVOH (No. 2)						
単出軸機	EVOH (No. 3)						
	通気押出加工運転15時間後の押出ストランドの表面ベレットの熱着色	有りあり 黄色褐色	有りあり 黄色	有りあり 黄色	平滑 淡黄色	平滑 淡黄色	平滑 淡黄色
	加工性						
品質	加工運転15時間後ベレットを用いたフィルムのブツの混入程度	多い	多い	多い	少し	少し	少し
	同上フィルムの引張強伸度	120	120	150	200	180	180
	強度(kg/cm ²) 伸度(%)	30	70	50	200	200	120

註) 評価方法

○押出ストランドの表面: 指触観察による「ザラツキあり」はメヤニ、ノズル内面の分解物堆積物による表面忘れ及びヤケ、コゲ等の混入による表面荒れ発生

○ベレットの熱着色: 淡黄色(通常)→黄色→褐色の順序で分解による熱着色

○増大引張強伸度: 20℃×65%RH調湿フィルムをダンベル型(JIS2号型)に打ち抜き、引張試験機(オートグラフ)を用い、引張速度500mm/min、チャック間距離50mm、標線間距離20mmの条件で測定

○ブツの混入程度: 50μフィルム、30cm×30cm面積当たりの大きさ1mm以上のブツ(分解ゲル、ヤケ、コ

11

ゲ、未溶融ゲル等)の混入個数

良好: 5個以下

少し: 6~20個

多い: 20個以上

EVOH: エチレン-酢酸ビニル系共重合体

【0025】表2から実施例の方法により製造した組成物は比較例の方法により製造した組成物よりも良好な加

12

工成形性、及び品質を有している。

【0026】

【発明の効果】本発明の製造によれば、澱粉とエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の混合系において可塑剤の使用量の低減をはかり、品質及び加工成形性に優れた組成物を得ることができる。